

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-071748

(43)Date of publication of application : 08.06.1979

(51)Int.Cl.

B23K 35/32
B23K 35/30
C22C 5/02
C22C 5/04
C22C 19/03
C22C 30/00

(21)Application number : 52-139668

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 21.11.1977

(72)Inventor : KASAI ICHIKAZU
KITABAYASHI TSUYOSHI

(54) BRAZING FILLER METAL

(57)Abstract:

PURPOSE: The silver brazing filler metal suitable for the stainless steel and nickel alloy provided with superior corrosion resistance and joint strength, obtained by including a specified quantity of Pb, Au, Cu, and Ni, and by specifying the relation between the quantity of Pd and Ni.

CONSTITUTION: This brazing filler metal is constituted of 14W60% Pd, 8W55% Au, 0W20% Cu, and the balance of Ni together with an inevitable impurities; hereupon, following relations have to be satisfied, that is, $Pd+Ni \geq 35\%$, and $Pd/(Ni+Pd) \geq 0.4$. This brazing filler metal has different melting point according to the selected ingredients, approximately ranging from 950 to 1200° C. As a result, the optimum brazing temperature is 1000W1250° C which coincides with the temperature of solution heat treatment for the stainless steel and the annealing temperature of Ni-base corrosion/heat resisting alloy.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫公開特許公報(A)

昭54—71748

⑤Int. Cl.²
B 23 K 35/32
B 23 K 35/30
C 22 C 5/02
C 22 C 5/04
C 22 C 19/03
C 22 C 30/00

識別記号 ⑥日本分類
12 B 22
10 K 4
10 L 15
10 J 25

庁内整理番号 ④公開 昭和54年(1979)6月8日
7362—4E
7362—4E 発明の数 2
7109—4K 審査請求 未請求
7109—4K
7109—4K
6411—4K (全 4 頁)

⑭金属ロウ

①特 願 昭52—139668

②出 願 昭52(1977)11月21日

⑦発 明 者 河西一和
諏訪市大和3丁目3番5号 株
式会社諏訪精工舎内

⑧発 明 者 北林強
諏訪市大和3丁目3番5号 株
式会社諏訪精工舎内

①出 願 人 株式会社諏訪精工舎
東京都中央区銀座4丁目3番4
号

④代 理 人 弁理士 最上務

明 細 書

発明の名称

金属ロウ

特許請求の範囲

1. パラジウム(Pd)14~60% (重量パーセント以下同じ)、金(Au)8~55%、銅(Cu)0~20%、残部がニッケル(Ni)と不可避的な不純物からなり、パラジウム(Pd)とニッケル(Ni)の合計が35%以上で、 $Pd/(Ni+Pd) \geq 0.4$ を満足することを特徴とする金属ロウ。

2. パラジウム(Pd)14~60%、金(Au)8~55%、銅(Cu)0~20%、さらに銀(Ag)2~30%、残部がニッケル(Ni)と不可避的な不純物からなり、パラジウム(Pd)とニッケル(Ni)の合計が35%以上で、 $Pd/(Ni+Pd) \geq 0.4$ を満足することを特徴とする金属ロウ。

発明の詳細な説明

本願発明は金属を接合するためのロウ材料に関するもので、ロウ接部の耐食性に秀れ、接合強度が高く、銀白色を特徴とするロウ材に関する。

同種金属や異種金属を接合するいわゆる溶接の中でも、ロウ接方法は母材に変化を与えないこと、操作の容易なこと、また応用範囲が広いことなどから非常に広く用いられている。ロウ接は金属ロウを溶解添加して固液と液体のぬれ現象によって母材を接合する方法である。従って母材とロウ材料との性質相関が非常に重要な要素となる。本発明はステンレス鋼やニッケル合金などの耐食合金に特に適したロウ材料を提供することを目的としている。

ステンレス鋼を初めとする耐食合金はその特徴から、塗装、メッキなどの保護皮膜を形成することなく無処理のまま実用に供され、水、酸素を初め各種の腐食性環境にさらされる。従ってこのような合金のロウ接部も当然耐食性に秀れていることが要求され、また、特に装飾品等においてはロウ

接合部が利便としない同色系であることが好ましい。

従来ステンレス鋼のロウ付けにはほとんど銀ロウが使用され、ごくまれにニッケルロウ、黄銅ロウ、パラジウムロウ、金ロウなどが使用されている。これらのロウ材には以下に述べるような欠点を有している。

銀ロウは主成分がAgとCuで、融点、ロウ流れ性を調節するためにZn, Cd, Biを添加したものが多い。Agは大気中の硫化物と化合して黒変し易い。またCuはアンモニアに溶く、さらにZn, Cd, Biなどは酸化しやすく銀ロウの耐食性を一段と低下させている。従ってステンレス鋼等の耐食合金のロウ接合に銀ロウを使用した場合は、非常に弱い腐食環境においてさえも腐食変色し、場合によっては腐食破壊を起こす。

次にニッケルロウであるが、主成分NiにB, Bi, P, Feなどを数%~10数%添加したものも多く、耐食性を高めるためCrを含有するものもある。Ni-Cr合金は高耐食性を示すが、

本願発明はこのような状況のもとに、耐食性に秀れ、接合強度が高く、銀白色のロウ材料を提供しようとするものである。

本願発明者は、PdとNi, AuとNi, AuとCuが全率固溶体を形成し、大巾に融点を下げ、耐食性と強度に秀れた性質、PdとAu, PdとCu, NiとCuがそれぞれ全率固溶体を形成し、機械的強度に秀れ、相対的に耐食性に秀れた性質に着目し、これらの元素主成分として合金組成の検討を行ない本合金を得た。本願発明合金は目的に沿って実験を重ねた結果、Ni-Pd-Au-Cu合金に溶流れ性、被ロウ被材料とのぬれ性改良のため、Agを選択元素として構成している。

次にこれらの構成元素の添加効果と添加量限定範囲を説明する。PdはNi, Auとともに本合金の主構成成分で被ロウ被材料の主体であり、ステンレス鋼、ニッケル系或いはコバルト系耐食合金の主成分である遷移元素に対して容易に固溶体を形成し、耐食性保持、接合強度向上に不可欠で

特開 昭54-71748(2)

融点を下げるために添加するB, Bi, P, Feの元素が耐食性に悪影響し、ロウ材料自体の強度を低下させる。またロウ付方法によってはステンレス鋼を溶食するためニッケルロウはステンレス鋼のロウ接合には適さない。

黄銅ロウは加工性が良く安価なので時として使用されるが、耐食性が悪く問題にならない。

パラジウムロウは主成分がAg, Cuであり、Pdは5~20%程度しか含まれていない。従って前述の銀ロウの欠陥がそのまま当てはまる。極くまれにPd-Ni, Pd-Mn-Ni合金が使用される場合があるが、Pd-Niは融点が高すぎ、Pd-Mn-NiはMnのために耐食性が低下して適さない。

金ロウはAu, Cu, Pd, Niなどの合金で、Auの含有量によって9K~18Kのものが使用されている。14K~18Kがステンレス鋼と同程度の耐食性を示す。しかしコストが高く、色調もステンレス鋼とは合わないため特殊な場合以外は使用されない。

ある。また、ロウ材料を銀白色系の色調にするためにPdとNiの合計が55%以上必須であり、ロウ材の耐食性保持のためにはNiに対して40%以上のPdが必須である。従って14%以上のPdを含有する必要がある。また融点を1200℃以下にして、かつコストをできるだけ抑えるために60%を上限とした。NiはPdと全率固溶し、融点を大巾に下げ、接合強度の向上とロウ材料の価格低下に不可欠である。

次にAuは耐食性を向上せしめる効果が^{2字用除 16号加入}あり、添加量が^{添加量が5%以上になると、}多くなるに従って融点も下がるが、コストをできるだけ抑え、Cuの添加量との関係で、色調がほぼ銀白色を維持する55%を上限とした。Cuは添加しなくてもロウ材として使用可能であるが、ロウ流れ性を改良し、ステンレス鋼との分極特性の差を改良させ得るため20%までの添加は良いが、20%以上含有すると耐食性を低下し、ロウ材料の色調が赤味を帯てくる。

本願発明の金属ロウは以上4元素からなる合金で一応の目的を満足するバランスのとれた特性を

発揮するが、更にロウぬれ性、ロウ流れ性などの性質を向上せしめるために、A₂を添加元素とし加えることができる。添加量は前記改良効果の発現する最低量(2)を下限とし、増加に伴って効果も大きくなるが、30%を超えて添加すると硫化銅を生成して黒変色し易くなる。

ロウ操作薬は通常1)真空中、2)水素又はアンモニア分解ガスなどの還元性雰囲気中、3)アルゴン、窒素などの不活性雰囲気中、4)大気中等の酸化性雰囲気中で行なわれるが、本願金属ロウは前記いずれの雰囲気においてもロウ接可能であり、とりわけ1)、2)において秀れている。また加熱方式は、1)炉中加熱、2)高周波等の誘導加熱、3)抵抗加熱等が主として用いられているがいずれも可能である。ロウ操作薬に必要な表面の清浄化、フラックス等についても通常のロウ操作薬に比べて特に新しい操作を必要としないばかりか、フラックス等はむしろなくても良い場合が多い。本願金属ロウの溶融点は成分選択によって異なるが、およそ950~1200℃に分布する。従って最適ロ

ウ接温度は1000~1250℃である。即ち、ステンレス鋼の溶体化温度、Ni系耐熱合金の焼鈍温度に合致している。

次に実施例について説明する。

実施例1

特許請求の範囲に示す組成の中から、Pd30%、Au30%、Cu10%、Ni30%の組成比の金属ロウを真空溶融により作成し、厚さ0.5mmの板材にした。被ロウ接材料を304系ステンレス鋼として10⁻¹ Torrの真空中1170℃に10分間加熱する置きロウ方式によりロウ接実験を行なった。ロウはステンレス鋼表面に広く拡散流動し、その厚みはおよそ0.05mm位でステンレス鋼へのぬれ性、流れ性の良好なことを実証させた。さらにこの試験片の断面を鏡面研磨、エッチングした後観察したところ、ステンレス鋼への拡散合金層はおよそ5~20μmであった。また人工汗、食塩水(15%濃度)、硫化水素ガス及び5%硫化ナトリウム水溶液中に浸漬放置する耐食

試験を行なったが240時間以上(35℃)に渡って、ロウ流れ面、ロウとステンレス鋼の境界面、拡散層部分いずれにおいても腐食変色を生じることとは認められなかった。

実施例2

特許請求の範囲に示す組成の中から、Pd24%、Au40%、Cu8%、Ag5%、Ni23%の組成比の金属ロウを真空溶融により作成し、これを150~200メッシュの粉末と、粒径0.3mmの銀材に加工した。被ロウ接材を304系ステンレス鋼からなる腕時計用メッシュバンド及び腕時計ケースとして、バンド端部をケースの側面に接合して、プレスレットタイプの腕時計外装を作る試験を行なった。メッシュバンドは加工途中で両端のくずれを防止するためにあらかじめ上記粉末ロウを塗布して仮ロウ付けを施す。バンド端部をケース側面の所定の形に加工し、スポット溶接でバンドをケースに仮止めした後、接合部に上記ロウ銀材を置き、アンモニア分解ガス雰囲気

(露点約-40℃)のベルト炉中で温度1150℃、加熱約5分間行ない急冷する方法でロウ付けを行なった。

この結果ロウ材は奥き合わせ部に完全に浸透し接合を完了した。接合部は引張試験において200kg以上の引張り力、抗折力試験において250kg以上の抗折力に耐え、引張強試験ではロウ接合部の破壊以前にメッシュバンド、ケースの変形、破壊が生じる。また、外観的にもステンレス鋼と全く同色系のためロウ接を感じさせない一体感のある外装製品となった。耐食性は人工汗、人工海水、アンモニアガス雰囲気、5%硫化ナトリウム水溶液等の腐食性環境に放置(浸漬)する試験において、120時間以上(50℃)に渡り、ステンレス鋼部分と同様、全く腐食変色を生じなかった。尚、本成分比の金属ロウの融相点は1040℃、固相点は1010℃、適正ロウ接温度は1090~1150℃である。

実施例3

特許請求の範囲の中から、Pd 50 部、Au 10 部、Cu 5 部、Ni 35 部の組成比の金属ロウを真空溶解により作成し、これを線径φ4mmの線材に加工した。被ロウ基材として冷間加工仕上げのハステロイC合金と304ステンレス鋼を用いて真空加熱ロウ接を行なった。ロウ接温度は1230℃とハステロイC合金の焼鈍温度に合わせて行なった。結果は完全にロウが流れ、引張強度50kg/mm以上(ロウ接間隙0.1mm以下)の強固なロウ接部位が得られ、異種金属接合にも拘わらず耐食性も実施例3と同様に秀れ、色調も銀白色系である。

以上の実施例に示すように本願金属ロウは、パラジウム、金、銅、ニッケルがそれぞれ金率固溶体を形成するため、線材、板材への加工が容易で機械的強度が非常に秀れている長所を持つ反面、融点を低くすると金の含有量が多くなり、やや価格が高価になるため、使用条件、使用量を十分検討してから使用する必要がある。

以上2～3の実施例により本願発明の金属ロウ

開昭54-71748(4)
の特徴を示したが、これらの例からも明らかなように、本願金属ロウは耐食性と接合強度に非常に秀れた銀白色系の金属ロウを提供するもので、工業上非常に大きな利用価値がある。

以 上

代理人 最上 勝

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和52年特許願第139668号(特開昭
54-71748号 昭和54年6月8日
発行公開特許公報 54-718号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。

Int. Cl.	融別 記号	序内整理番号
B23k 35/32		7356 4E
35/30		7356 4E
C22C 5/02		7920 4k
5/04		7920 4k
19/03		7217 4k
30/00		6411 4k

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和 56 年 11 月 20 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和57年特許願第139668号

2. 発明の名称

金 属 ロ ウ

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

東京都中央区銀座4丁目3番4号
(236) 株式会社 防 防 精 工 会
代表取締役 中 村 恒 也

4. 代 理 人

〒150 東京都渋谷区神宮前2丁目6番8号
(4664) 弁 理 士 最 上 祐 司
連絡先 563-2111 内線 223~6 担当 長谷川

5. 補正により増加する発明の数

5. 補正の対象

明 細 書

6. 補正の内容

別 紙 の 趣 意

手 続 補 正 書

明細書11頁12行と13行目の間に以下の文
を挿入する。

〔実施例4〕

特許請求の範囲に示す組成の中からPd40%、
Au30%、Ni30%の組成比の金属ロウを
真空溶解により作成し、厚さ0.5mmの板材にし
た。被ロウ接材料を304系ステンレス鋼とし
て10⁻³ Torrの真空中1185℃に10分間
加熱する密着ロウ方式によりロウ接実験を行な
った。ロウはステンレス鋼表面に広く拡散流動
し、その厚みはおおよそ0.05mm位でステンレス
鋼へのぬれ性、流れ性の良好なことを実証させ
た。さらにこの試験片の断面を鏡面研磨、エッ
チングした後観察したところ、ステンレス鋼へ
の拡散合金層はおおよそ5~20μmであつた。ま
た人工汗、食塩水(1.5%濃度)、酸化水素ガ
ス及び5%硫化ナトリウム水溶液中に浸漬放置
する耐食試験を行なったが400時間以上(35

℃)に亘つて、ロウ流れ面、ロウとステンレス
鋼の境界面、拡散層部分いずれにおいても腐食
変色を生じることとは認められなかつた。

実施例5

特許請求の範囲に示す組成の中から、Pd25
%、Au45%、Ag5%、Ni25%の組成
比の金属ロウを真空溶解により作成し、これを
150~200メッシュの粉末と、線径0.3mm
の鋼材に加工した。被ロウ接材を304ステン
レス鋼からなる腕時計用メッシュバンド及び腕
時計ケースとして、バンド端部をケースの側面
に接合して、プレスレットタイプの腕時計外装
を作る試験を行なった。メッシュバンドは加工
途中で両端のくずれを防止するためにあらかじめ
上記粉末ロウを塗布して仮ロウ付けを施す。
バンド端部をケース側面の所定の形に加工し、
スポット溶接でバンドをケースに仮止めした後、
接合部に上記ロウ接材を置き、アシモニア分解
ガス雰囲気(露点約-40℃)のベルト炉中で
温度1155℃、加熱約10分間行ない急冷す

る方法でロウ付けを行なった。

この結果ロウ材は突き合わせ部に完全に浸透し接合を完了した。接合部は引張試験において200 kg以上の引張り力、抵抗力試験において250 kg以上の抵抗力に耐え、引張強試験ではロウ接合部の破壊以前にメッシュバンド、ケースの変形、破壊が生じる。また、外観的にもステンレス鋼と全く同色系のためロウ接を感じさせない一体感のある外装製品となつた。耐食性は人工汗、人工海水、アンモニアガス雰囲気、5%酸化ナトリウム水溶液等の腐食性環境に放置（浸漬）する試験において、120時間以上（50℃）に亘り、ステンレス鋼部分と同様、全く腐食変色を生じなかつた。尚、本成分比の金属ロウの液相点は1070℃、適正ロウ接温度は1120℃～1170℃である。」

以 上

代理人、最 上

